I. Über die Darstellung von Rohargon aus Luft mit Calciumcarbid.

II. Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladungen in flüssigem Rohargon.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN.

ACAD. LANDBAU BIBL.

Von

George Iliovici

aus Rumänien.

Tag der Promotion: 14. Dezember 1910.

Referenten:

Professor Dr. **Fischer.**

Professor Dr. **Nernst.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N 24
Lindenstraße 158.

Meinem lieben Schwiegervater

Constantin Jennescu

Senator

Cavendish (1) hatte 1785 bei der Einwirkung elektrischer Funken auf ein über Quecksilber abgesperrtes Luft-Sauerstoffgemisch eine nachher wieder vergessene Beobachtung gemacht, daß ein Teil des Gases unoxydiert bleibt. Er stellte fest, daß nach dem Auflösen der durch Funken entstandenen Stickoxyde in Kalilauge ein unangreifbarer Gasrest zurückbleibt. Dieser Gasrest wurde aber nicht weiter untersucht.

Erst 1893 wiederholte Rayleigh (2) den Versuch, und ihm ist es später in Gemeinschaft mit Ramsay gelungen, durch systematische Arbeiten den inaktiven Gasrest zu isolieren, und er kam so zur Entdeckung der Edelgase.

Diese Forscher (3) haben nämlich hochgespannte elektrische Funken auf Gemische von Luft und überschüssigen Sauerstoff bei Gegenwart von Kalilauge in einem Quecksilber-Eudiometer erzeugt. Die entstandenen Oxydationsprodukte wurden von der Kalilauge absorbiert und das Durchfunken so lange fortgesetzt, bis das Volumen des Gasrestes konstant blieb. Der unverbunden gebliebene Sauerstoff wurde mit Kaliumpyrogallat absorbiert. Es blieb ca. $^1/_{120}$ Gasrest von dem ursprünglichen Luftvolumen zurück. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigte dieser Gasrest ein ganz unbekanntes Spektrum.

Es war also ein neues Gas aufgefunden, welches später wegen seiner Inaktivität den Namen Argon (ἀ-ἔργος) bekam.

Nach dieser Entdeckung wurden Versuche über die Eigenschaften des neuen Gases angestellt, nachdem es aus Luft durch Entfernung von CO_2, O_2 und N_2 mittels verschiedener Absorptionsmittel gewonnen war.

Th. Schlösing fils (4) und A. Kellas (5) haben unabhängig voneinander den Gehalt der Luft an Argon untersucht. Sie fanden in 100 Volumina Luft 0,935 bzw. 0,938 Vol. Argon, resp. in 100 Volumina atmosphärischem Stickstoff 1,184 bzw. 1,186 Vol. Argon.

Die Dichte wurde von Rayleigh und Ramsay (6) zu 19,94 ($O_2 = 16$ gesetzt) gefunden.

Olszewski (7) gelang es, das Argon zu verflüssigen und dies zur festen Form zu kondensieren. Er fand den Siedepunkt desselben bei atm. Druck gleich 86,1° und den Schmelzpunkt gleich 83,4° (beide abs. Temperatur).

Alle diese Daten aber beziehen sich auf Rohargon, ein Edelgasgemisch. Bei der fraktionierten Destillation größerer Mengen flüssigen Edelgases, das nach obigem Verfahren gewonnen worden war, haben Ramsay und Travers (8) noch in kleinen Mengen drei neue Gase, Neon, Krypton und Xenon, entdeckt; daneben hatte Crookes (9) bei der Untersuchung flüchtigerer Teile flüssiger Luft das in der Atmosphäre bereits beobachtete Helium nachgewiesen.

Für das durch fraktionierte Destillation von den übrigen Edelgasen getrennte reine Argon hat Ramsay (10) die Dichte gleich 19,957 ($O_2 = 16$ gesetzt), dann in Gemeinschaft mit Travers den Siedepunkt (11) gleich 86,9° und den Schmelzpunkt (12) 85,1° abs. Temperatur gefunden.

Über die Natur des Argons hat sich Devar (13) geäußert, daß dasselbe eine allotrope Modifikation

des Stickstoffs wäre und der Formel N_3 entspräche. Derselben Ansicht waren auch Stoney (14), B. Brauner (15), Phipson (16), Schild (17), Lecoq de Boisbaudrem (18) und andere. Sie glaubten, daß das Argon aus seinen eventuellen Verbindungen nur als Stickstoff frei werden könnte. Die mühsam angestellten Versuche, um das chemische Verhalten des Argons festzustellen, sind aber fruchtlos geblieben, da das Edelgas mit größter Hartnäckigkeit gegen chemische Eingriffe indifferent blieb. —

Rayleigh und Ramsay (19) haben das entdeckte Gas mit H_2 und O_2 gemischt und der Einwirkung elektrischer Entladung unterworfen. Dann stellten sie denselben Versuch mit Cl, P, S, Fe, Na, K, NaOH, Natronkalk, KNO_3, Na_2O_2, Polysulfiden, Platinschwamm, Platinmohr, Königswasser, Bromwasser, $KMnO_4$, naszierenden Si und Br unter verschiedenen Bedingungen an. Das Edelgas blieb aber vollständig inaktiv.

Negative Resultate hat auch Moissan (20) mit Ti, B, Li und Ur in einer Argonatmosphäre bei hoher Temperatur erhalten, und mit Fl bei gewöhnlicher Temperatur und auch unter Einwirkung elektrischer Durchfunken. Ähnliches versuchte auch Ramsay (21) mit einem Kohlenlichtbogen in gasförmigem Argon.

Erfolglos waren auch die von Ramsay und Collie (22) angestellten Versuche mit elektrischen Entladungen auf ein Gemisch von Argon und $C Cl_4$-Dampf, wie auch die von Berthellot (23) auf mit Benzol und CS_2-Dämpfe vermengtes Argon, ferner mit $Hg (CH_3)_2$ und $Hg (C_6 H_5)_2$.

Neuerdings geben Kohlschütter und Müller (24) an, daß bei der kathodischen Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen in Geißlerschen Röhren das Al merkbar nur in Ar verstäubt und bei Cd, diese Zer-

stäubung in einer Argonatmosphäre ist bedeutend stärker als in einer solchen von H_2, N_2 oder O_2. Sie nehmen an, daß zwischen diesen Metallen und dem Argon ein chemischer Vorgang eingetreten sei unter Bildung von endothermen, flüchtigen Metall-Argon-Verbindungen, welche aber gleich bei der Abkühlung zerfallen.

Außerdem gibt Ternet Cooke (25) bei der Dampfdichtebestimmung verschiedener Elemente in indifferenten Gasen bei Temperaturen zwischen 1200° und 1300° an, daß Zn, Hg und Se größere Dampfdichten in einer Argonatmosphäre als in einer solchen von Stickstoff bzw. Wasserstoff besitzen. Er glaubt hierin einen Beweis für das Auftreten von Argonverbindungen zu erblicken, welche jedoch bei der Abkühlung gleich wieder zerfallen.

Beide Forscher glauben also, daß bei großer Energiezufuhr Verbindungen des Argons entstehen können, welche jedoch äußerst unbeständig sind und ähnlich dem Ozon, H_2O_2 usw. bei der langsamen Abkühlungsperiode wieder zerstört werden.

Es ist Franz Fischer in Gemeinschaft mit Braehmer (26) und mit Marx (27) gelungen, ein bei hoher Temperatur dargestelltes Ozon durch plötzliche Abkühlung beständig zu erhalten. Sie haben nämlich das durch glühende Nernststifte in flüssigem Sauerstoff entstandene Ozon infolge der gleichzeitigen Abkühlung inmitten des flüssigen Sauerstoffs verflüssigt und nach dem Absieden beständig erhalten.

Diese Resultate gaben die Veranlassung, dieselbe Methode zum Studium der Verbindungsfähigkeit des Argons anzuwenden. Es wurden nämlich Versuche mit Lichtbogen- und Funkenentladungen zwischen Metallelektroden innerhalb des flüssigen Argons und auch stille elektrische Durchladung von Argon-Wasser-

stoffgemischen bei der Temperatur der flüssigen Luft angestellt.

Da für diese Versuche 5—10 Liter Argon nötig waren, um in ca. 3—7 ccm flüssigem Argon zu arbeiten, wurde zuerst nach einer Methode gesucht, Argon auf billige Weise in größerem Maßstabe aus der Luft darzustellen. —

I.

Um Argon aus der Luft zu gewinnen, wurde das Polzeniussche Gemisch (Staubfeines CaC_2 mit 10 Proz. wasserfreiem $CaCl_2$) benutzt.

Das CaC_2 besitzt den Vorzug, gleichzeitig den Stickstoff und den Sauerstoff zu absorbieren.

Die Stickstoffabsorption verläuft nach der Gleichung:

$$CaC_2 + N_2 = NCNCa + C;$$

es entsteht Calciumcyanamid unter Abscheidung von Kohle.

Gleichzeitig reagiert der Sauerstoff mit dem Karbid folgendermaßen:

1. a) $5\,O_2 + 2\,CaC_2 = 2\,CaO + 4\,CO_2$
   b) $CO_2 + CaC_2 = CaO + 2\,C + CO$
   c) $CO + CaC_2 = CaO + 3\,C,$
2. a) $3\,O_2 + 2\,CaC_2 = 2\,CaO + 4\,CO$
   b) $CO + CaC_2 = CaO + 3\,C,$
3. $O_2 + 2\,CaC_2 = 2\,CaO + 4\,C,$

und tritt Reaktion 1, 2 oder 3 je nach Mengenverhältnissen des Sauerstoffs ein.

Die Befürchtungen, daß diese Reaktionen an einem bestimmten Punkte stehen bleiben oder selbst

umkehrten, haben sich als grundlos erwiesen. Die in kleinem Maßstabe angestellten Vorversuche zeigten, daß bei ca. 800° mit dem Polzeniusschen Gemisch diese Reaktionen bis zur vollständigen Absorption von Stickstoff und Sauerstoff verlaufen.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde folgendermaßen festgestellt:

Vorversuch I.

Es wurde der in Fig. 1 dargestellte Apparat benutzt.

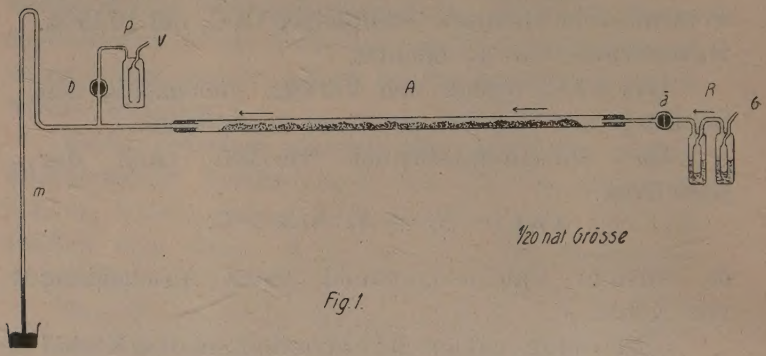


Fig. 1.

A war ein 3 mm dickwandiges nahtfreies Eisenrohr von 20 mm lichter Weite und 1 m Länge, welches in einen Verbrennungsofen gesetzt war und zur Aufnahme des Karbidgemisches diente; v war eine leere Waschflasche, m ein Quecksilbermanometer; R Waschflaschen mit Kalilauge und konz. H_2SO_4; a, b Glashähne; G ein graduierter Glockengasometer, welcher dazu diente, die Luft zu messen, die in R getrocknet worden war und dann von dem Karbidgemisch absorbiert werden sollte.

Sämtliche Gummiverbindungen waren mit Gummilösung luftdicht gemacht.

Nachdem 50 g des Karbidgemisches in das Rohr A eingebracht waren, wurde der Apparat bei geschlossenem Hahn a über v evakuiert und das Rohr A

bis auf ca. 800° erhitzt. Es entwickelten sich Gase und Dämpfe, darunter Azetylen und teerartige Produkte. Die ersteren wurden von dem Vakuum absorbiert, die letzteren sammelten sich in V an; dabei wurden die Enden des Rohres bei dem Erhitzen abgekühlt, um die Gummistopfen zu schützen.

Nachdem die Gas-Teerabsorption aufgehört hatte, wurde das Glühen unterbrochen, das kalte Rohr 2 mal mit je einem Liter trockener Luft unter Vakuumabsorption ausgespült, um die letzten Spuren von Kohlenwasserstoff zu entfernen, und schließlich wieder evakuiert. Das so ziemlich gereinigte Karbidgemisch wurde jetzt bei geschlossenen Hähnen a und b wieder auf ca. 800° erhitzt und durch Öffnen des Hahnes a ein langsamer Strom trockener Luft über das glühende Karbidgemisch eingeleitet. Die Karbidmasse absorbierte lebhaft die Luft, so daß der Druck im Apparat nur noch 40 mm betrug. Erst bei 2 Liter absorbierter Luft fing die Hg-Säule des Manometers an zu fallen, und nachdem 3 Liter Luft in das Rohr A eingeströmt waren, betrug der Druck in dem Apparat schon 252 mm. Dann wurde der Hahn a geschlossen und die Karbidmasse weiter noch 2 Stunden erhitzt, wobei sich der Druck nicht mehr änderte. Nach dem Erkalten des Rohres betrug derselbe infolge der Abkühlung des Gases 134 mm.

Die eingeströmte Luftmenge war also 3000 ccm. Da der Raum a—b—m 335 ccm hatte, so folgt, daß der Gasrest in dem Apparat

$$335 \times 134 : 760 = 59{,}1 \text{ ccm}$$

betrug oder 1,96 Volumprozent aus dem ursprünglichen in das Rohr A eingeströmten Luftvolumen. Dieses Gasrestvolumen ist viel kleiner als das entsprechende Sauerstoffvolumen aus der eingeströmten Luft, d. h.,

daß die Karbidmasse auch Sauerstoff aus der Luft absorbiert hat.

Die Luft enthält bekanntlich 0,937 Volumprozent Rohargon. Die bei diesem Versuch zurückgebliebenen, 1,96 Volumprozent betragenden Gasreste enthalten neben Rohargon gasförmige Kohlenwasserstoffe, die sich aus dem Karbid entwickelten, sowie Wasserstoff, der sich durch Zerfall der Kohlenwasserstoffe bildete. Das Verfahren wurde dann verbessert durch Überführung dieser Gase in CO_2 und H_2O mittels glühenden Cu O und Absorption des letzteren durch KOH bzw. Wasserentziehungsmittel. Es war also möglich geworden, ein reines Rohargon darzustellen.

Vorversuch II.

Um die Absorptionskraft des Karbids festzustellen, wurde ein Apparat wie der von Fig. 1 gebraucht, bei welchem das Rohr A durch ein solches von 5 mm Wanddicke und 60 mm lichter Weite ersetzt war. Das Karbidgemisch wurde in eine Blechrinne gebracht und mit dieser das Rohr beschickt. Der Glockengasometer G wurde durch eine Gasuhr ersetzt.

Es sind zwei Versuche gemacht worden.

Bei dem ersten Versuch wurden 230 g Karbidgemisch bei ca. 800° erhitzt. Nachdem das Gemisch von den teerartigen Produkten befreit war, wurden 39 Liter Luft bis zum Erlöschen der Absorptionskraft durchgeschickt. Auf 100 g Karbidgemisch kommen 16,9 Liter Luft.

Bei dem zweiten Versuch haben 180 g Karbidgemisch 28 Liter Luft absorbiert. Hierzu wurde jetzt das glühende Rohr bei geschlossenem Hahn a über v evakuiert, damit die Karbidporen sich von

den inaktiven Gasen befreien, und dann wurde wieder Luft über die glühende Karbidmasse eingeleitet. Nach weiteren 2,5 Liter eingeströmter Luft hörte aber die Absorption vollständig auf.

Bei diesem Versuch sind also zusammen 30,5 l Luft eingeströmt, d. h. 17 Liter pro 100 g Karbidgemisch.

Da ein Liter Luft 9,37 ccm Rohargon enthält, folgt aus dem Vorversuch II, daß 100 g Karbidgemisch durch Absorbieren von 17 Liter Luft 159,3 ccm Rohargon zu liefern fähig sind.

In Anbetracht der Resultate beider Vorversuche und der Billigkeit (20 Pf. pro Kilogramm) des Karbidgemisches wurde dieses Verfahren als sehr geeignet gefunden, um in größerem Maßstabe diese Edelgase aus Luft zu gewinnen.

Darstellung von Rohargon.

Als Apparat diente derjenige der Fig. 2 (siehe umstehend).

U war eine Gasuhr; R Luftreinigungsflaschen mit Kalilauge, $CaCl_2$ und konz. H_2SO_4; A, B zwei nahtlose Eisenröhren von je 1,20 m Länge, die erstere 5 mm dickwandig und von 60 mm lichter Weite, die letztere 3 mm dickwandig und von 20 mm lichter Weite mit groben Cu O- und Cu-Spiralen beschickt. Beide Röhren waren in je einem Verbrennungsofen eingesetzt und an den Enden mit Wasserkühlern versehen. F waren 2 Flaschen, die letzte mit konz. H_2SO_4 für die Teerabsorption; R', Gasreinigungsflaschen mit Kalilauge, konz. H_2SO_4 und P_2O_5; G ein 5-Liter-Gasometer, welcher oben über dem Gummistopfen mit Hg-Dichtung versehen war; m ein Hg-Manometer; a, b, c, d, e Klemmschrauben für die Gummiverbindungen. Gummischläuche und -stöpsel waren mit Gummilösung luftdicht gemacht.

C war eine Zirkulier- bzw. Überpumpvorrichtung, wodurch das Gas eine regelmäßige Bewegung durch den ganzen Apparat bekam, bzw. konnte dasselbe in den Gasometer übergepumpt werden. Sie

bestand aus einer Sprengelschen Hg-Luftpumpe E—l, welche das Gas aus A—B—R saugte und es über G wieder in A durchpumpte. Die Einrichtung q—v'—r diente zur Wiedergewinnung in E des aus t in w gefallenen Hg.

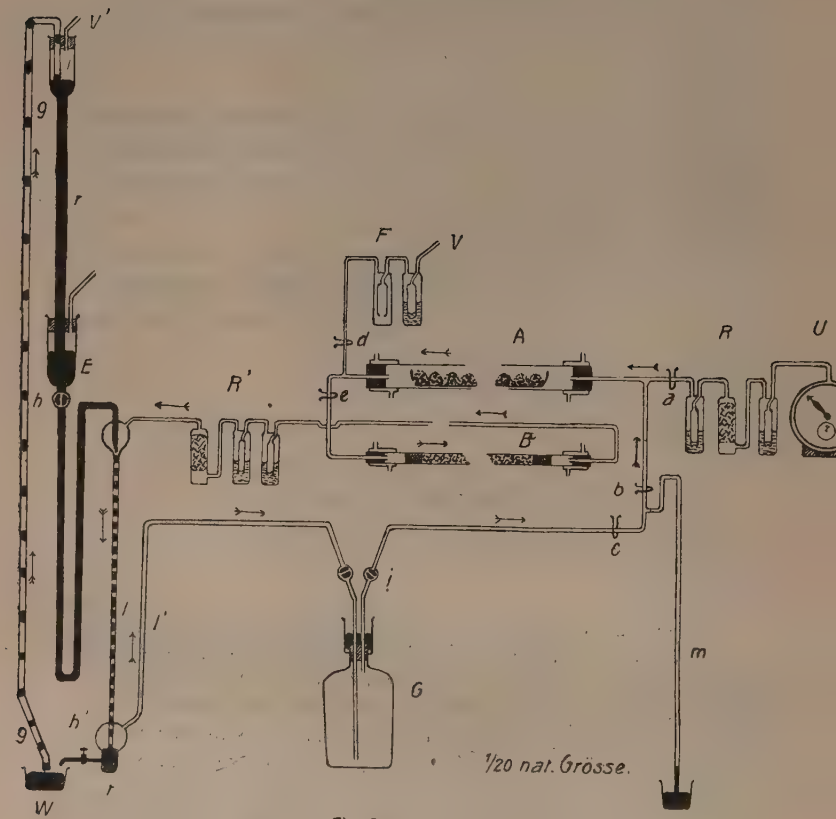


Fig. 2.

Das untere Ende des 2 m langen Rohres q berührte kaum das Hg-Niveau in w; durch Luftansaugen mittels Vakuums über V' wurde das Hg aus w mit der Luft mitgerissen und durch das 90 cm lange Rohr r wieder in E gebracht. Durch die Hähne h und h' wurde die Fallgeschwindigkeit des Hg in t und dadurch das Zirkulieren des Gases in dem Apparat reguliert.

5 Liter Rohargon sind in 7 wiederholten Versuchen dargestellt worden; in den letzten drei wurde aber die Absorptionskraft des Karbids mehr für die Reinigung des Gases benutzt.

Die Karbidmengen waren, wie in der Tabelle I angegeben, 1030—760 g, mit welchen jedesmal durch eine Blechrinne das Rohr A beschickt war.

Tabelle I.

Versuch	Karbidgemisch-mengen in g	Teerabsorptionszeit in Minuten	Luft-einströmen		Zirkulieren des Gases			Sämtliche eingeströmte Luft in Liter	Eingeströmte Liter Luft pro 100 g Karbidgemisch
					mit Luft-einströmen		ohne Luft-einströmen		
			Stunden	Liter Luft	Stunden	Liter Luft	Stunden		
1	1030	45	2.45	44	2 05	128	1.05	172	16,7
2	880	45	2.45	48	1.35	54	6.10	102	11,6
3	883	30	0.30	30	2.35	54	2.35	84	9,5
4	854	55	1.25	21	3.15	65	2.50	86	10,0
5	760	60	1.45	46	—	—	6.45	46	6,0
6	780	60	1.20	15	6.10	41	23.30	56	7,4
7	850	60	1.30	30	0.20	4	5.10	34	4,0

Nach der Teerabsorption wurde über das glühende Karbidgemisch trockene CO_2-freie Luft durch U eingeleitet und dieselbe bei jedem Versuch anfangs ohne, nachher bei glühendem Rohr B, gleichzeitig mit Zirkulieren des Gases absorbiert. Schließlich, bevor die Absorptionskraft des Karbids erlöscht war, besonders bei den letzten drei Versuchen, wurde das Lufteinströmen unterbrochen und das Gas längere Zeit in Zirkulation über glühende Röhren gebracht. Durch dieses Verfahren wurde das Gas von den letzten Spuren von Sauerstoff und Stickstoff in A befreit. Die von der Karbidmasse entwickelten Kohlenwasser-

stoffe und H_2 wurden in B verbrannt und in R' als CO_2 und H_2O absorbiert.

Das so gereinigte Gas wurde am Ende jedes Versuchs in G übergepumpt.

Die eingeleiteten Luftmengen wurden bei dem ersten Versuch bis auf 16,7 Liter pro 100 g Karbidgemisch zugelassen und allmählich mit den Versuchen absichtlich vermindert, so daß bei dem 7. Versuch dieselbe nur 4 Liter pro 100 g Karbidgemisch betrug.

Am Schluß des letztgenannten Versuches wurde das Zirkulieren des Gases ohne Luftabsorption so lange fortgesetzt, bis der Druck in dem Apparat konstant blieb, ein Beweis, daß das Gas keine Bestandteile mehr enthielt, die noch hätten absorbiert werden können. Nachdem das so gereinigte Rohargon nach G übergepumpt worden war, betrug der Druck in dem Gasometer bei Zimmertemperatur 719 mm, d. h., der letztere enthielt $719 \times 5 : 760 =$ 4,75 Liter Rohargon.

Die gesamte eingeströmte Luftmenge war aber 580 Liter, und nach der Theorie sind $580 \times 0{,}937 =$ 5,43 Liter Rohargon dargestellt worden. Die Differenz von 0,7 Liter Rohargon ist verloren gegangen, weil das Gas am Ende jedes Versuches nicht vollständig übergepumpt werden konnte.

II.

Mit dem so dargestellten Edelgasgemisch wurden Versuche über die Verbindungsfähigkeit des Argons angestellt.

Die Methodik dieser Versuche bestand darin, Metalle durch die Energiezufuhr des elektrischen

Funkens bzw. Lichtbogens direkt in flüssigem Argon zu verdampfen, um die eventuell entstandenen Metall-Argonprodukte, durch plötzliche Abkühlung in dem flüssigen Argon selbst, beständig erhalten zu können.

Der Befund von Kohlschütter und Müller, daß das Kadmium eine große Zerstäubungsfähigkeit in der Argonatmosphäre besitzt, führte zur Anwendung dieses Metalls als Elektrode bei den ersten Versuchen.

1. Vorversuche.

Um die Bedingungen, unter welchen diese Methode anwendbar sein könnte, herauszufinden, wurden Vorversuche mit dem Apparat von Fig. 3 gemacht.

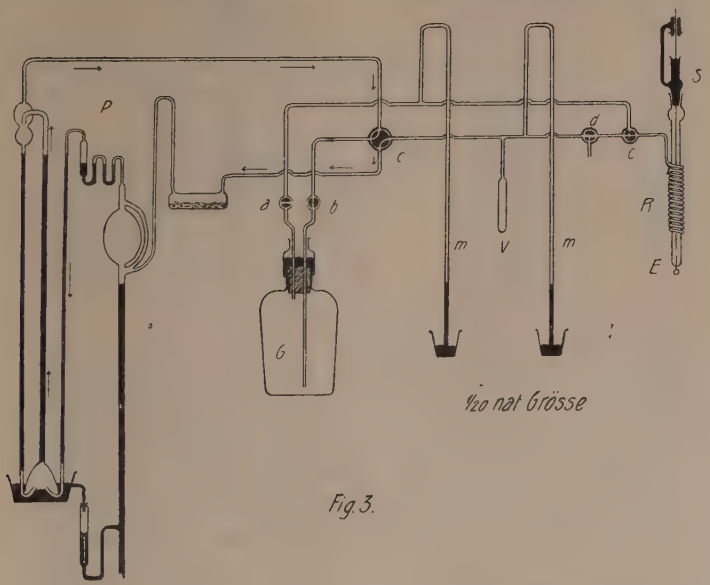


Fig. 3.

G war ein 5-Liter-Argongasometer mit Hg-Verschluß; v ein Gefäß für die Vorverflüssigung des Argons; R das Reaktionsgefäß, welches unten über den Elektroden mit einem Schlangenrohr ver-

bunden war; m, m', zwei Manometer; a, b Gashähne, c ein Vierweghahn, d, e zwei Dreiweghähne.

P war eine Pumpvorrichtung. Sie bestand aus einer Töplerpumpe, bei welcher das unten gebogene Ende des Kapillarrohres in die trichterförmige Erweiterung der beweglichen Aufnahmevorrichtung l führte. Die letztere war oben mit dem an c führenden Glasrohr durch einen Kapillarschlauch verbunden, konnte also unten von dem Kapillarrohr der Töplerpumpe verschoben werden.

Die Gummiverbindungen waren mit Hg-Dichtung versehen.

Das Reaktionsgefäß R endete oben in einem Schliff, in welchem die aus der Fig. 4 ersichtliche Anordnung mit einstellbarer Anodenführung S eingesetzt war. Der Hauptteil dieser Anordnung, ein Messingdraht, endete oben in einer Zahnstange, unten in einer Messinghülse. Sie konnte durch eine Schraubvorrichtung auf- und

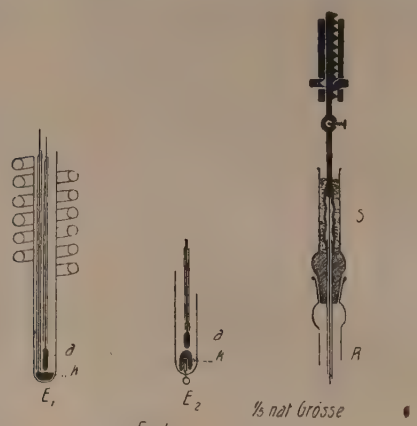


Fig. 4

niedergestellt werden. Der Messingdraht führte in das Reaktionsrohr R durch ein Glasrohr, welches oben durch einen Kapillarschlauch mit dem unteren Ende der Zahnstange verbunden war. Das Glasrohr war in der Einschnürung des Schliffes mit Siegellack luftdicht eingekittet. Der Kapillarschlauch war mit Hg-Dichtung versehen.

Als Elektroden dienten zwei Stücke von metallischem Kadmium. Die Anode a, stangenförmig, war in der Hülse des Messingdrahtes angesetzt; die Kathode k, anfangs, wie in E_1 (Fig. 4) ersichtlich, halbkugelförmig mit einem zweiten Messingdraht verbunden, welcher in einem als Isolierung dienenden Glasrohr mit Siegellack eingekittet war. Dieses Glasrohr war ebenso in der Einschnürung des Schliffes luftdicht

befestigt und führte durch die Hg-Dichtung neben der Kathodenstange nach außen. Später wurde die Kathode durch ein in E_1 ersichtliches, ausgehöhltes Stückchen Kadmium ersetzt, welches über den umgebogenen, unten an dem Reaktionsgefäß eingeschmolzenen Platindraht geschoben war.

Zuerst wurde die mit den Kadmiumelektroden beschickte Anordnung S auf dem Schliff des Reaktionsgefäßes R angesetzt, dann bei geschlossenen Hähnen a und b der ganze Apparat samt Pumpvorrichtung P zuerst mittels einer Wasserstrahlpumpe über d, dann nach Verschieben der Vorrichtung 1 (Fig. 3) mittels der Töplerschen Pumpe selbst evakuiert.

Schließlich wurde e abgestellt und das Gasometerrohr b mit der Töplerpumpe mittels C in Verbindung gebracht. Jetzt wurde ein durchsichtiges Weinholdsches Gefäß mit frisch hergestellter flüssiger Luft über v geschoben und bei offenem Hahn b ein Teil des Rohargons aus G mittels P in das Rohr c—v—c portionsweise übergepumpt. Als dann m' zirka Atmosphärendruck zeigte, fing das Argon an, sich zu einer farblosen Flüssigkeit in v zu verdichten, und schließlich erstarrte es zu einer schneeweißen kristallinischen Masse.

Nachdem ca. $^2/_3$ des Gasometerinhaltes in v verdichtet war, wurde c geschlossen, über R ein 30 cm langes durchsichtiges Weinholdsches Gefäß mit flüssiger Luft geschoben und der Dreiweghahn c in die Richtung d—R vorsichtig gebracht.

Nun wurde das Gefäß mit flüssiger Luft bei v langsam gesenkt, derart, daß das Argon möglichst bei Atmosphärendruck nach R destillierte.

Obwohl das Argon schon über die Hälfte in R abdestilliert war, blieb es längere Zeit in Dampfform in dem Schlangenrohr, kondensierte sich dann plötzlich zu Flüssigkeit und fiel in R am Boden übor die Elektroden.

Sobald das flüssige Argon hinreichend war (ca. 3 ccm), um die Elektroden zu decken, wurde mit der elektrischen Entladung sofort begonnen, damit das Argon nicht erstarrte. In letzterem Falle sollte dasselbe zurück nach v und dann wieder nach R destilliert werden. Solange die Entladung durchgeht, bleibt das Argon, infolge der zugefügten Wärme, flüssig. Die Höhe des Kühlungsmantels von flüssiger Luft sollte aber derart reguliert werden, daß nicht zuviel Argon während der Entladung aus R destillierte, was an dem Manometer m′ kontrollierbar war.

Es sind Versuche mit Induktionsfunken, ferner solche mit Parallelschaltung einer Leidener Flasche und schließlich mit Lichtbogen gemacht worden.

Als Funkenerzeuger diente ein großes Induktorium von 10 cm Funkenschlagweite, bei welchem zwei Akkumulatoren als Primärstromquelle gebraucht wurden.

Nachdem ein Abstand von ca. 2 mm zwischen den Elektroden hergestellt war, wurde die Funkenentladung durch das flüssige Argon vorgenommen. Hierbei war die Funkenfarbe teils purpurrot (Argon), teils grün (Cd-Dämpfe). Durch ein Handspektroskop waren beide entsprechenden Spektra erkennbar.

Das flüssige Argon färbte sich nach 5 Minuten gelbbraun, trübte sich dann, und nach Abstellen des Funkens setzte sich am Boden des Reaktionsrohres R eine geringe Menge einer olivgrünen Substanz nieder. Dann wurde begonnen, den Funken der Leidener Flasche durchzuschicken. Der Flaschenfunken war bläulichweiß und helleuchtend. Es entstand hierbei eine sehr kleine Menge einer gelblichen Substanz.

Dieser Versuch dauerte nicht lange, da das Reaktionsgefäß nach 1 Minute Durchfunken zersprang

und das flüssige Argon sowie die Substanz damit verloren gingen.

Bei einem zweiten Versuch mit einem neuen Gasometer gab die Funkenentladung ohne Flasche dasselbe Resultat wie bei dem ersten.

Der Induktionsfunke wurde dann durch einen Lichtbogen ersetzt. Es wurde hierzu ein Gleichstrom von 220 Volt bei einem Vorschaltswiderstand von 500 Ohm verwendet. Während der Lichtbogen das flüssige Argon durchsetzte, hatte der Strom eine Stärke von 0,4 — 0,43 Ampere.

Der Bogen war an der Kathode grün, an der Anode purpurrot gefärbt.

Gleich nach Beginn der Lichtbogenentladung färbte sich das flüssige Argon dunkelbraun, und es schied sich eine schwarze Substanz aus, die sich schneller als bei dem Versuch mit Induktionsfunken vermehrte.

Nach beendetem Versuch sah die Kathodenoberfläche abgefressen und matt aus. Die Anode war unverändert.

Bei einem neuen Versuch mit Flaschenfunken zersprang trotz aller Vorsicht das Reaktionsgefäß wieder. Bei den nächsten Versuchen wurde von der Verwendung der Leidener Flasche deshalb abgesehen.

2. Versuche mit einem neuen Apparat.

10 Liter Rohargon, welche nach dem Karbidverfahren gewonnen worden waren, wurden zwecks intensiver Reinigung 3 Tage lang über glühende Kalziumspäne in Zirkulation gebracht. Der Reinheitsgrad des zurückgebliebenen Gases wurde durch die Dichtebestimmung (28) geprüft. Sie ergab zweimal den Wert 19,939, also rund 19,94 ($O_2 = 16$ gesetzt),

was nach Ramsay der Dichte des Rohargons entspricht.

Mit dem so gereinigten Rohargon wurden neue Versuche mit Cd-Elektroden gemacht.

Als Apparat wurde der vereinfachte von Fig. 5 gebraucht.

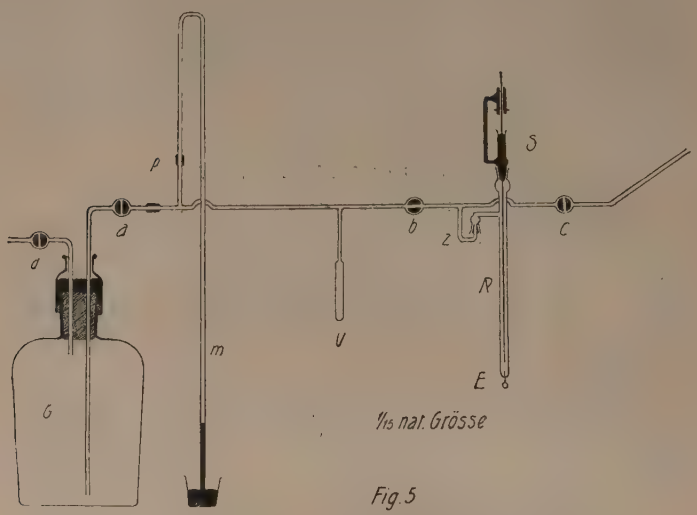


Fig. 5

G war ein 10-Liter-Gasometer, welcher mit dem reinen Rohargon gefüllt war; m ein Manometer, v das Vorverflüssigungsgefäß und R das Reaktionsgefäß ohne Schlangenrohr. R war durch einen Schliff auf den Arm z angesetzt, so daß nach beendetem Versuch das Rohr leicht abgenommen werden könnte. a, b, c, d waren gut geschliffene Glashähne mit schiefer Bohrung. Gummiverbindungen wurden vermieden; der Apparat besaß aber 2 Ansatzstellen, o und p, welche mit Chatterton-Compound gedichtet waren.

Die Arbeitsweise wurde verbessert.

Bei offenen Hähnen b und c wurde der ganze Apparat zunächst mit der Wasserstrahl-, dann mit einer automatischen Quecksilberpumpe evakuiert.

Sobald das Gefäß mit flüssiger Luft über v geschoben und der Hahn a geöffnet war, begann das Argon, sich gleich in v, zunächst als Flüssigkeit, dann in fester Form, zu kondensieren. Die Kondensation verlief anfangs schnell, ließ dann nach, und schließlich, als ca. $^1/_3$ des Gasometerinhaltes in v kondensiert war, hörte sie vollständig auf. Man konnte den Verlauf am Manometer beobachten. Jetzt wurde Wasserstoff in feinverteilter Form nach dem Stockschen Verfahren (29) durch die flüssige Luft eingeblasen. Durch die rasche Verdampfung der letzteren wurde eine derartige Temperaturerniedrigung erreicht, daß es möglich war, bis ca. $^2/_3$ des Gasometerinhaltes in v zu verdichten.

Schließlich wurde durch Schließen bei a und Öffnen bei b das Rohargon nach der bekannten Weise in R verflüssigt und der Versuch mittels Funken bzw. Lichtbogen sofort begonnen.

Nach jedem beendeten Versuch, nämlich sobald die Entladung unterbrochen war, wurde der Gasometerhahn a geöffnet und dadurch in dem ganzen Apparat ein verminderter Druck hergestellt. Das flüssige Argon begann zu sieden, erstarrte aber gleich wieder. Das Gefäß mit flüssiger Luft bei R wurde jetzt vorsichtig gesenkt, so daß das Argon größtenteils sehr schnell verdampfte. Als der Druck in dem Apparat sich dem normalen annäherte, schmolz der Rest von festem Argon in R und siedete schnell.

Dann wurde bei geschlossenem Hahn a über v ein Gefäß mit möglichst frischer flüssiger Luft geschoben, in welchem zuletzt Wasserstoff durchgeblasen wurde. Durch dieses Verfahren verdichtete sich in v noch ca. $^3/_4$ des in R gebliebenen gasförmigen Argons, welches bei geschlossenem Hahn b weiter in G gebracht wurde.

Endlich wurde über c Luft bis zum Atmosphärendruck über den kleinen Argonrest in R eingelassen, das Reaktionsgefäß von dem Arm z abgenommen, die Substanz in Wägeröhrchen geschüttet und gewogen.

Es sind 5 Versuche mit Cd-Elektroden in dem flüssigen Argon mit folgendem Resultate gemacht worden:

a) mit Funkenentladung:

	in Minuten:		wurden erhalten:
1.	180	3,3 mg	einer olivgrünen Substanz
2.	60	1,0 mg	- - -
3.	125	2,2 mg	- - -

b) mit Lichtbogen:

	in Minuten:		wurden erhalten:
4.	25	2,3 mg	einer grauschwarzen Substanz
5.	140	22,7 mg	- schwarzen -

3. Untersuchung der Substanzen.

Die erhaltenen Substanzen sind mikroskopisch, qualitativ chemisch und spektroskopisch untersucht worden.

a) Durch ein Binokularmikroskop von Zeiß mit 80facher Vergrößerung bei auffallendem Licht betrachtete Substanzen erschienen:

1—3, gelbgrüne geballte Klümpchen von erdigem Aussehen, sie enthalten kein metallisches Kadmium;

4, graugelbe Substanz, die feinverteilt Metallkügelchen enthielt;

5, schwärzliche Substanz von metallischem Aussehen, welche mit vielen erdfarbenen Stellen durchsetzt war.

b) Sämtliche Substanzen gehen beim Glühen an der Luft in gelbes Kadmiumoxyd über.

Sie sind in Wasser unlöslich, dagegen lösen sie sich in der Kälte in verdünnter Salzsäure unter Gasentwicklung. Die Substanzen 4—5 liefern mehr Gas, darunter Wasserstoff wegen des enthaltenen metallischen Kadmiums.

In Essigsäure und Phosphorsäure sind sie auch löslich.

Durch Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen das gelbe Kadmiumsulfid.

In den alkalisch gemachten dabei entstandenen Filtraten wurde mit dem Neßlerschen Reagens Ammoniak nachgewiesen.

c) Eine Spektralröhre mit Al-Elektroden und ein mit der Substanz beschicktes Röhrchen wurden an der Töplerschen Pumpe angesetzt. Die Pumpe war zur Kontrolle des Druckes mit einem Mac Leodschen Manometer verbunden.

Das Evakuieren der Röhren wurde bis zum Erscheinen der Kathodenstrahlen in die dauernd erhitzte und durchgefunkte Spektralröhre gebracht.

Jetzt wurde die Substanz geglüht.

Sie entwickelte eine kleine Menge Gas, welches bei der spektroskopischen Untersuchung vorwiegend die Linien von Quecksilber, Kadmium, Wasserstoff und Stickstoff zeigte.

Nach einiger Zeit aber sind die Linien von Stickstoff durch Absorption desselben von den Al-Elektroden verschwunden. Der Gasdruck verminderte sich dadurch und trat starke Fluoreszenz und einige Linien von Argon ein.

Alle Substanzen lieferten beim Glühen im Vakuum dieselben Gase. Beim Glühen der Substanzen 4—5 entstand auch ein Kadmiumspiegel an den

Wandungen des Glührörchens, welcher mit dem Metallgehalt der entsprechenden Substanz zusammenhängt.

Bei der spektroskopischen Untersuchung eines durch Auflösen der Substanz bei evakuierten Röhren, in einer Mischung von konz. Phosphorsäure (D=1,653) und P_2O_5, entwickelten Gases, zeigten sich die Linien von Wasserstoff, Quecksilber und Argon hauptsächlich in Grün. Die Stickstofflinien waren kaum sichtbar. —

4. Ergebnis.

Der Nachweis des Ammoniaks mittels des Neßlerschen Reagens und des Stickstoffs mittels der Spektralanalyse beweist, daß bei dem Versuche mit den Funken- bzw. Lichtbogenentladungen zwischen Cd-Elektroden in dem flüssigen Rohargon ein Stickstoffkadmium sich gebildet hat.

Der Stickstoff muß aus in dem Apparat zurückgebliebenen bzw. dauernd angelangten Luftspuren herrühren, welche genügten, um die angegebenen Substanzmengen zu liefern.

Die Argonlinien stammen in beiden Fällen von Argon, welches beim Entstehen der Substanzen aus der Umgebung absorbiert worden war. — Während des Evakuierens der Röhren wurde das Argon von der Substanz festgehalten, und erst beim Glühen der letzteren entwich es und mischte sich dem entwickelten Stickstoff bei. Aber durch Auflösen der Substanzen in konz. Phosphorsäure ging der Stickstoff mit der letzteren in Ammoniumsalze über, deshalb in diesem Falle die Abwesenheit des Stickstoffspektrums.

5. Spektralrohrformen.

Bei der vorigen Gasuntersuchung gebrauchte Spektralröhren der Form a (Fig. 6) zeigten die störende Eigenschaft, den Stickstoff nach einiger Zeit zu absorbieren und ihn erst nach starkem Erhitzen der Elektroden zurückzugeben. Deshalb wurden bei den nächsten Spektraluntersuchungen nur elektrodenlose Röhren mit Außenbelegungen verwendet.

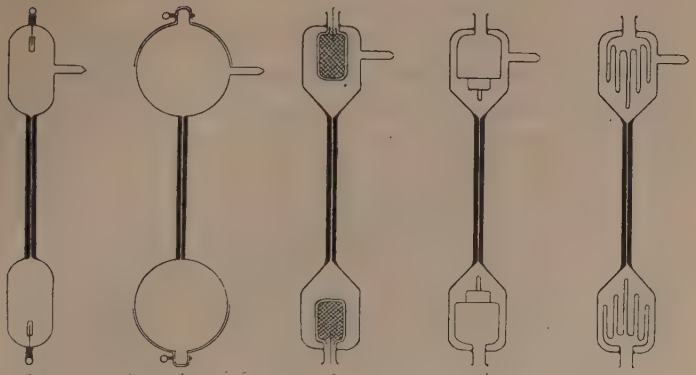


Fig 6

Hierzu wurden die in Fig. 6 angegebenen Röhrenformen vorteilhafter gefunden:

b ist eine Form mit Außenstanniolbelegung, c eine mit vergrößerter Außenbelegung und d eine mit durch die drei konzentrischen Hohlzylinder stark entwickelter Durchladungsoberfläche. Für das Rohr d ebenso wie für c konnte Metallpulver verwendet werden. —

6. Spektroskopische Untersuchung von Argon und Argon-Luftgemisch.

a) Da die durch Zersetzen der Substanzen im Vakuum abgegebenen Gase sich in den Spektralröhren unter verschiedenen Drucken befanden, wurden drei sorgfältig evakuierte Röhren der Form b mit Argon von der Dichte 19,94 ($O_2 = 16$ gesetzt) unter 3 mm, 0,3 mm und 0,03 mm Druck gefüllt und als Vergleichsröhren benutzt.

Bei der Beobachtung der Spektra erschien in der Röhre von 3 mm Druck das rote und in der von 0,03 mm Druck das blaue Argonspektrum. Die Röhre von 0,3 mm Druck zeigte einen Übergang von dem roten zu dem blauen Argonspektrum.

Die hierzu gemessenen Argonlinien stimmen mit der von den bei Travers (30) angegebenen Argonspektra überein. In dem roten Teil aber und außen vom Argonspektrum sind noch einige relativ starke Linien von unbekannter Herkunft beobachtet worden. Sie entsprechen bei der Röhre von 3 mm Druck den Wellenlängen. $\lambda =$ ca. 7600, 7465, 7380, 7235, 7130 $\mu\mu$ und bei der Röhre mit 0,3 mm Druck den $\lambda = 7465$ und 7380 $\mu\mu$.

b) Um zu erfahren, wann das Argon- bzw. Luftspektrum im Argon-Luftgemische in der elektrodenlosen Röhre erscheint, wurden folgende Versuche gemacht:

Eine evakuierte Röhre der Form b wurde mit Argon von der Dichte 19,94 bei 0,5 mm Druck gefüllt. Sie ergab das Argonspektrum. Nun wurden wachsende Mengen von trockener Luft in die Röhre eingelassen, und es ist folgendes beobachtet worden:

bei 3,9 Volumprozent zugefügter Luft war das Argonspektrum nur im roten Teil noch sichtbar;

bei 5,0 Volumprozent Luft erschien das ganze Spektrum verwaschen; und

bei 8,0 Volumprozent Luft war das reine Luftspektrum sichtbar.

Bei Luftzufügen verschwindet also das Argonspektrum allmählich vom violetten nach dem roten Teil.

Nun wurde ein umgekehrter Versuch gemacht: Die evakuierte Röhre wurde mit Luft bei 0,09 mm Druck gefüllt. Sie ergab das Luftspektrum. Hierzu wurde jetzt Argon zugeströmt, und sind folgende Resultate erhalten:

bei 1,8 mm gesamter Gasdruck, d. h. bei 95 Volumprozent Argon oder 5 Volumprozent Luft, war das Argonspektrum noch nicht sichtbar;

bei 2,34 mm Gasdruck, d. h. bei 96,2 Volumprozent Argon oder 3,8 Volumprozent Luft, traten die roten Argonlinien auf.

Jetzt wurde zur Kontrolle in das Gasgemisch noch Luft bis auf 4,2 Volumprozent zugeströmt. Das Argonspektrum wurde durch das der Luft vollständig verdeckt.

Die Rohre zeigten also das Luftspektrum in einem Argon-Luftgemisch erst, wenn etwa 4 Volumprozent Luft enthalten sind. —

7. Stille elektrische Durchladung eines Argon-Wasserstoffgemisches bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Obwohl das Argon durch seine Stelle in dem periodischen System eine Nullwertigkeit gegen Wasserstoff erfahren sollte, wurde jedoch ein Argonwasserstoffgemisch bei der Temperatur der flüssigen Luft durchgefunkt.

Als Durchladungsgefäß diente ein doppelwandiges, wie in Fig. 7 gezeichnet ist. Es besaß innen und

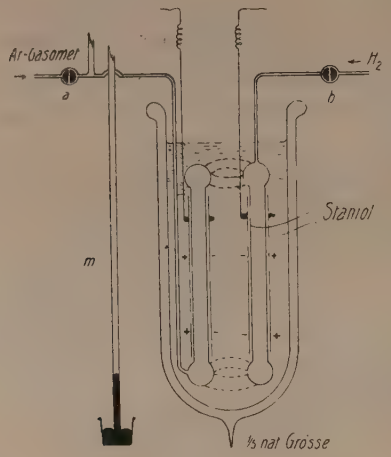


Fig 7

außen Stanniolbelegungen, welche mit einem großen Induktorium mit Quecksilberunterbrecher in Verbindung waren. Zunächst sind Vorversuche mit Argon, dann mit Wasserstoff gemacht worden. Nach der Durchladung jedes Gases bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigte sich keine merkliche Druckänderung.

Das Gefäß, mit flüssiger Luft abgekühlt, wurde zunächst mit Wasserstoff bis 550 mm Druck beschickt.

Dann wurde Argon hineingeschickt, bis der Gesamtdruck 573 mm erreicht hatte, d. h. bis 4,2 Volumprozent Argon in dem Gasgemisch enthalten waren.

Als dann die elektrische Durchladung erzeugt wurde, dehnte sich das Gas wegen der zugefügten Wärme aus, so daß der Druck 575 mm in dem Gefäß betrug.

Nach 90 Minuten Durchfunken des Gases wurde dasselbe unterbrochen. Das Manometer zeigte dann wieder den Anfangsdruck von 573 mm, d. h., daß keine Konstitutionsänderung des Gasgemisches durch das Durchfunken eingetreten ist.

8. Versuche mit Ti, Sn, Pb, Sb und Bi.

In analoger Weise wie bei Kadmium und mit dem beschriebenen Apparat von Fig. 5 wurden Versuche mit Elementen aus 4. und 5. Vertikalreihe des periodischen Systems gemacht. Hierzu aber wurde nach jedem beendeten Versuch der kleine Argonrest aus dem Reaktionsgefäß mit der automatischen Hg-Luftpumpe bei Zimmertemperatur ausgepumpt und erst dann Luft über die Substanz hineingeströmt und die letztere weggenommen.

Es sind folgende Resultate erhalten:

a) Bei einem Versuch mit Ti-Elektroden in flüssigem Argon entstand ein Lichtbogen, welcher an der Kathode gelb, an der Anode rosenrot und in der Mitte indigo gefärbt war. Nach 50 Minuten Brennen des Lichtbogens entstand aber keine Substanz, was auf die sehr große Schwerflüchtigkeit des Titans schließen läßt.

b) Ein Sn-Lichtbogen brannte in flüssigem Argon an der Kathode violett, an der Anode karminrot. Die Wandungen des Reaktionsgefäßes fluoreszierten grünblau.

Gleich nach dem Entzünden des Lichtbogens entstand eine schwarzbraune, fein verteilte Substanz, die sich schnell vermehrte, zusammenbuk und dann in großen Flocken von schwarzem Aussehen sich am Boden des Reaktionsgefäßes ansammelte.

In 50 Minuten sind 75 mg dieser Substanz dargestellt worden. Sie sah unter dem Mikroskop wie schwarzes Pulver aus und wurde von konz. Salpetersäure nicht angegriffen.

c) Pb-Elektroden erzeugten einen Lichtbogen, welcher an der Kathode blau, an der Anode karminrot brannte. In 30 Minuten sind 160 mg einer schwarzen Substanz abgeschieden.

Bei einem Versuch mit Funkenentladungen wurde in 30 Minuten nur eine sehr kleine Menge (ca. 0,1 mg) eines grauweißen Pulvers erzeugt.

d) Ein zwischen Sb-Elektroden erzeugter Lichtbogen brannte in flüssigem Argon an der Kathode hellviolett und an der Anode karminrot. Die Glaswandungen fluoreszierten grasgrün.

Der Versuch lieferte nach 40 Minuten 90 mg einer pulverförmigen Substanz von schwarzem Aussehen.

e) Bei einem Versuch mit Bi-Elektroden brannte der Lichtbogen an der Kathode mit einer sehr schönen Indigofarbe. An der Anode war er wiederum karminrot, was, wie bei allen Versuchen, dem Argon zuzuschreiben ist.

Nach 40 Minuten Versuchsdauer sind 150 mg einer schwarzen Substanz abgeschieden worden.

Bei allen diesen Versuchen, abgesehen von Ti, sah die Kathode angegriffen und mattiert aus. Die Anode war unverändert, mit Ausnahme von der bei Wismut, welche an der Spitze angeschmolzen war, was mit dem kleinen Wärmeleitungsvermögen dieses Metalls zusammenhängt.

Bei der Untersuchung der Substanzen sind folgende Resultate erhalten:

1. Alle Lichtbogensubstanzen lieferten durch Glühen in einem Quarzrohr im Vakuum Gase, welche spektralanalytisch den Stickstoff zeigten.

Um festzustellen, ob die Gase auch Argon enthalten, dessen Spektrum, wie schon erwähnt, bei Gegenwart von 4 Volumprozent Luft unsichtbar bleibt, wurden sie eudiometrisch analysiert.

Die durch Glühen der Substanzen im Vakuum abgegebenen Gase wurden mit der Töplerpumpe in einem Eudiometer über Quecksilber gesammelt und betrugen:

für	50 mg	Sn-Substanz		1,00 ccm	Gas
-	40 -	Sb-	-	ca. 0,45 -	-
-	180 -	Bi-	-	- 0,36 -	-

Jedem Gas wurde jetzt zirka die vierfache Menge elektrolytischen O_2 zugefügt und über Kalilauge bis zur Volumkonstanz mit einem kleinen Induktorium gefunkt. Es entwickelten sich dabei braune Dämpfe (Stickoxyde), welche sich in der Kalilauge lösten, und hinterblieb ein Gasrest. Demselben wurde jetzt die doppelte Menge elektrolytischen Wasserstoffs zugegeben und die Induktionsfunken erzeugt. Das Gasgemisch explodierte gleich und verschwand vollständig, so daß das Hg den Eudiometer durchfüllte, d. h. der mit dem Wasserstoff verbundene Gasrest war reiner Sauerstoff und das ursprüngliche Gas nur Stickstoff, enthielt also kein Argon.

2. Die sämtlichen Substanzen lösten sich in heißer verdünnter Salzsäure, die Sb-Substanz aber unter Zufügen von $KClO_3$.

Aus den Lösungen wurden die Metalle mit H_2S gefällt und in den alkalisch gemachten Filtraten

mit dem Neßlerschen Reagens Ammoniak nachgewiesen.

Diese Resultate bestätigen wiederum die Bildung von Nitriden in flüssigem Rohargon. Der hierzu vorhandene Stickstoff stammt annehmbar wie bei den Versuchen mit Cd aus den in den Apparat dauernd eingedrungenen Spuren von Luft.

9. Versuche mit Sn-Elektroden.

Von allen bis jetzt für die Versuche verwendeten Metallen zeigte das Sn einen besonderen Vorteil. Dieses Metall schmilzt schon bei 232° und soll nach den Angaben von v. Wartenberg (31) bei Atmosphärendruck bei 2200° sieden.

Es war also anzunehmen, daß bei dem Atmosphärendruck, bei welchem der Sn-Lichtbogen in dem flüssigen Argon brennt, der Zinndampf wie das in der Umgebung des Lichtbogens befindliche Argongas eine sehr hohe Temperatur haben, bei welcher eine Verbindung beider Elemente möglich sein könnte.

Deshalb wurden die nächsten Versuche in flüssigem Argon mit Lichtbogen und nur mit Sn-Elektroden angestellt.

Es sind zunächst sechs neue Versuche mit Sn gemacht worden und die erhaltenen Substanzen für die Analyse verwendet.

Als Apparat diente der von Fig. 5, welcher vor jedem Versuch längere Zeit vollständig evakuiert wurde.

Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei Cd, und die elektrische Stromstärke betrug während des Brennens des Lichtbogens 0,34 Amp.

Der Versuch selbst konnte nicht länger als $1^1/_2$ Stunden fortgesetzt werden, weil die abgeschiedene Substanz zu voluminös war

und sich in der Zeit derart vermehrte, daß sie selbst wieder zwischen die Elektroden kam. Außerdem verschlechterte sich nach längerer Zeit die für den Versuch vorrätige frische flüssige Luft, sie war nämlich nicht mehr so kalt wie nötig.

Die Substanzmengen waren, wie in der Tabelle II angegeben, verschieden, 86—114 mg pro Stunde, weil die Dauer des ruhigen Brennens des Lichtbogens mit dem Versuch auch verschieden war. Der Lichtbogen erlosch anfangs sehr oft, und erst nach einiger Zeit fing er an, konstant zu brennen.

Tabelle II.

Versuch	flüssiges Rohargon ccm	Versuchs-dauer in Min.	Substanz mg	Substanz pro Stunde mg
13	ca. 5	70	100	86
14	- 6	75	130	108
15	- 5	95	?	verbrannt!
16	- 5	70	100	86
17	- 5	45	70	93
18	- 6	50	95	114

Die erhaltenen schwarzen Substanzen waren in kalter konz. HNO_3 unlöslich. Später sind Sn-Substanzen erhalten worden, welche mit der Säure teilweise unter Feuererscheinung reagierten; es blieb aber auch hier die größte Menge unverändert. Von kochender konz. HNO_3 wurde die Substanz langsam, von verdünnter aber sowohl in der Kälte wie in der Wärme stärker angegriffen. In verdünnter H_2SO_4, H_3PO_4 und $CH_3—COOH$ war sie unlöslich, dagegen löste sie sich unter Gasentwicklung langsam in verdünnter, schneller in konz. HCl, besonders in der Wärme, außerdem noch in kalter konz. H_2SO_4 und in warmer H_3PO_4.

Das durch das Auflösen der Substanzen in Säuren entwickelte Gas war, wie später gezeigt werden wird, H_2, dessen Entwicklung von dem in der Substanz befindlichen freien Sn erzeugt war.

10. Zersetzungspunkt der Sn-Substanz.

Beim stärkeren Erhitzen der Sn-Substanz entwickelte sich plötzlich Gas, welches ein Teil der Substanz aus Röhrchen fortblies. Da die Gasentwicklung aus den Substanzen nur durch Glühen der letzteren im Vakuum geschehen sollte, war es nötig, zu erfahren, bei welcher Temperatur die Gasabgabe anfängt.

In zwei nacheinander gemachten Versuchen, durch langsam wachsendes Erhitzen der Substanz im Vakuum mittels konz. H_2SO_4 und Kontrollieren des Druckes mittels eines Mac Leodschen Manometers, ist festgestellt worden, daß die Sn-Substanz erst bei ca. 130° sich zu zersetzen anfängt.

11. Quantitative Untersuchung der Sn-Substanz.

a) Da die Substanz durch Glühen im Porzellantiegel an der Luft zu SnO_2 verglimmte, wurde diese Eigenschaft für die quantitative Bestimmung des Sn-Gehaltes der Substanz gebraucht.

Zuerst wurden, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, Zinnfeile aus dem zu den Elektroden benutzten Sn im Porzellantiegel mit konz. HNO_3 zu Polymetazinnsäure oxydiert, dann auf dem Wasserbade getrocknet und durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz an der Luft in SnO_2 übergeführt.

Die in der Tabelle III angegebenen, mit dem Elektrodenzinn erhaltenen Resultate zeigten, daß die Methode genügend genau arbeitete.

Tabelle III.

angew. Sn mg	erhalt. SnO_2 mg	ber. Sn aus SnO_2 mg
6,5	8,1	6,4
125,5	158,9	125,2

Jetzt wurden abgewogene Mengen von der Substanz 13 im Porzellantiegel durch Glühen an der Luft zum Verglimmen gebracht. Es hinterblieb ein weißgraulicher Rückstand, welcher zur Sicherheit wiederholt mit konz. HNO_3 befeuchtet, auf dem Wasserbade getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde.

Es sind folgende Resultate erhalten worden:

Tabelle IV.

Substanz mg	erhalt. SnO_2 mg	ber. Sn aus SnO_2 mg	Sn in Substanz Proz.
26,7	30,1	23,71	88,8
8,1	9,0	7,1	87,7
12,0	13,3	10,5	87,4

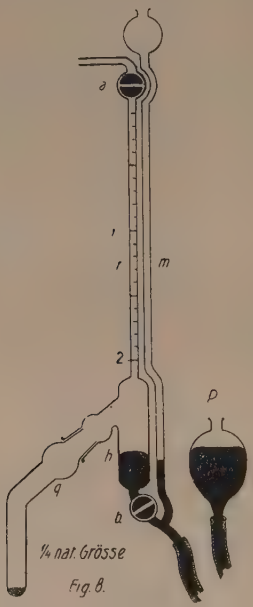
Wie aus der Tabelle IV ersichtlich, war der Prozentgehalt an Sn bei den drei Analysen einer und derselben Substanz verschieden.

Tabelle V.

Alter Std.	abgewogene Substanz mg	erhalt. SnO_2 mg	ber. Sn aus SnO_2 mg	Sn in Substanz Proz.
2	10	11,9	9,37	93,7
2	10	11,9	9,37	93,7
20	14,2	16,2	13,1	92,5
68	10,8	12,4	9,76	90,35

Es schien, als ob die Substanz sich in der Luft verändere. Dies wurde mit dem in der Tabelle V angegebenen Resultate von Substanz 14 bestätigt.

In beiden Substanzen wurde bei verschiedenen Zeiten nach der Darstellung der Prozentgehalt an Sn bestimmt, und es zeigte sich, daß derselbe mit der Zeit abnimmt.



b) Die Bestimmung der Gasmenge in der Substanz wurde mit dem Apparat aus Fig. 8 folgendermaßen gemacht:

Die Sn-Substanz wurde in das konstant gewogene Quarzrohr q gebracht und gewogen.

Nachdem das Hg-Niveau bis auf die Höhe h gebracht war, wurde das Substanzrohr an den Apparat eingesetzt, dann bei geschlossenem Hahn b der Apparat über a vollständig evakuiert.

Der Hahn a wurde jetzt geschlossen und die Substanz in q anfangs sehr vorsichtig erhitzt, um ein eventuelles Fortblasen derselben durch plötzliche Gasentwicklung zu vermeiden, und schließlich wurde sie geglüht. Der Glührückstand schmolz dabei zu Metallkügelchen zusammen.

Nun wurde bei abgekühltem Rohr q der Hahn b sehr wenig geöffnet. Dabei stieg das Hg langsam in dem Apparat, lief auch in q und verdrängte dadurch das ganze Gas in das graduierte Rohr r.

Nach dem Heben des Gefäßes P, bis das Hg-Niveau in den gleichkalibrigen Röhren r und m gleich hoch stand, wurde das Volumen des durch Glühen der Substanz entwickelten Gases bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur abgelesen.

Schließlich wurde das Gasvolumen auf 0° und 760 mm nach der Formel

$$V_0 = \frac{V}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H}{760}$$

reduziert, und sind die in der Tabelle VI angegebenen Resultate erhalten.

Tabelle VI.

Substanz aus Versuch	Alter	abgewogene Substanz mg	Gas ccm	Gas in 100 mg Substanz ccm
14	19 Std.	40,2	1,02	2,54
16	20 -	55,7	1,00	1,80
17	5 Min.	30,7	0,48	1,57
18	5 -	41,4	0,595	1,44

Das abgegebene Gas war sicherlich wie bis jetzt reiner Stickstoff. Die Gasausbeuten pro 100 mg Substanz nehmen, wie in der letzten Vertikalreihe der Tabelle ersichtlich, mit dem Versuch ab.

Das hängt wohl damit zusammen, daß das Argon bei den hintereinander mit den Lichtbogen gemachten Versuchen immer ärmer an Luft geworden ist, so daß von Versuch zu Versuch weniger Stickstoff in dem ca. $^2/_3$ Gasometerinhalt, d. h. ca. 5 ccm flüssigem Argon, sich befand.

Der aus dem Lichtbogen stammende Zinndampf erzeugte dadurch weniger Zinnstickstoff und, wie später gezeigt werden wird, mehr fein verteiltes metallisches Sn, weshalb durch Glühen dieser Mischung im Vakuum auch die Gasausbeute immer kleiner war.

12. Pyrophores Sn.

Das Verarmen des Argons an Luft durch das Brennen des Lichtbogens wird auch durch den Versuch 15 (Tab. III), welcher die längste Dauer (95 Minuten) hatte, bestätigt.

Hierbei, nachdem der Stickstoff aus dem ca. 5 ccm flüssigen Argon sich mit Zinndampf verbunden hatte, lieferte der Lichtbogen nur metallisches Sn in solcher Menge und so fein verteilt, daß es sich durch Schütteln in der Luft entzündete. Es war also Pyrophor.

Die Substanzen aus den Versuchen 16—18 lieferten durch Glühen im Vakuum immer noch Stickstoff in abnehmenden Mengen, da das nach jedem Versuch in den Gasometer zurücksiedende, durch den Lichtbogen gereinigte Argon den Luftrest des $^1/_5$ Gasometerinhaltes durch seine Reinheit verdünnte.

13. Neue Dichtebestimmung des Argons und Abänderung der Apparatur.

Durch öfteres Entweichen des Argons durch den unteren Teil des Manometers beim zu lebhaften Sieden des flüssigen Argons während des Brennens des Lichtbogens wurden die 10 Liter Argon inzwischen auf ca. 7 Liter reduziert.

Die Dichte dieses Argons wurde erneut bestimmt und wiederum zu 19,94 ($O_2 = 16$ gesetzt) gefunden.

Die Methode der Dichtebestimmung arbeitete doch genügend genau, da öftere Dichtebestimmungen der Luft mit dem von Kohlrausch entsprechend angegebenen Werte übereinstimmen.

Die Herkunft des Stickstoffs in den Substanzen wurde wieder auf in den Gasometer eingedrungene Spuren von Luft gebracht, deren Nachweis durch die Dichtebestimmung des Argons unmöglich ist.

Hierzu kam in Verdacht auch das, daß die Substanzen bei der Berührung mit Luft verunreinigt worden waren. Deshalb wurde jetzt die Apparatur derart verbessert, daß sowohl der Versuch mit dem Lichtbogen wie auch die Analyse der entstandenen Substanz bei völligem Luftabschluß geschehen könnte.

Der verbesserte Apparat ist in Fig. 9 gezeichnet. Das Reaktionsrohr R ist durch das linke seitliche Rohr mittels eines Schliffs auf den Arm z durch Schiebung angesetzt. Um diesen Schliff herum kann das Rohr R sich auf einer der Schliffachse senkrechten Ebene drehen, so daß es in die Stellung R′ gebracht werden kann.

K ist ein Quarzrohr, welches mittels eines Schliffs auf dem rechten seitlichen Rohr des Reaktionsgefäßes angesetzt werden kann; T war eine an den Apparat angesetzte Töplerpumpe, welche durch ein seitliches

Ansatzrohr mit einer automatischen Luftpumpe verbunden war. E war ein in 5 ccm geteiltes Eudiometer, welches zur Aufnahme der entwickelten Gase diente. An der Töplerpumpe war auch eine elektrodenlose Spektralröhre r angesetzt, welche das hohe Vakuum durch die Kathodenstrahlen nachweisen konnte und die Spektralanalyse der Gase ermöglichte.

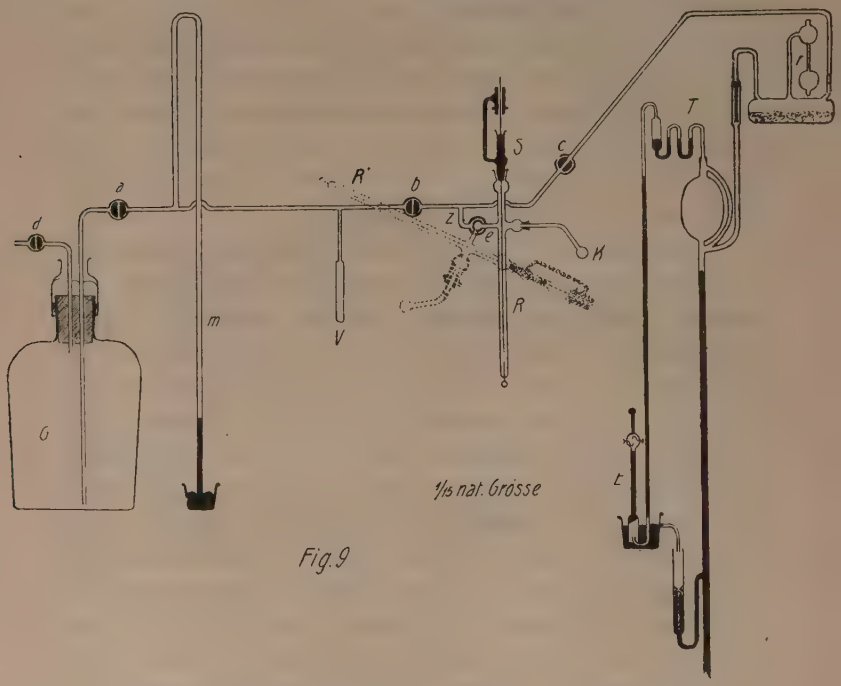


Fig. 9

Die ganze Apparatur wurde bei geöffneten Hähnen b, c und e zunächst mit einer Wasserstrahlpumpe über der automatischen Hg-Luftpumpe Q evakuiert. Dann wurde beim Abstellen des Eudiometers E unter gleichzeitigem Arbeiten beider Luftpumpen T und Q ein sehr hohes Vakuum in dem Apparat hergestellt. Nun wurde bei geschlossenem Hahn c weiter

wie beim Cd verfahren. Sobald aber nach beendetem Versuch das Argon aus R in den Gasometer gebracht war, wurde das Rohr R sowie die Röhre r bei geschlossenem Hahn b und geöffnetem Hahn c mit beiden Luftpumpen sehr hoch evakuiert.

Durch Umdrehen des Rohres R in der Lage R' wurde die am Boden des Reaktionsgefäßes befindliche Substanz in das konstant gewogene Quarzrohr K übergeführt. Jetzt wurde die Substanz vorsichtig erhitzt und schließlich, bie sie zum größten Teile zu Kügelchen zusammenschmolz, geglüht. Inzwischen erschien in dem dauernd durchfunkten Rohr r das Stickstoffspektrum.

Das ganze entwickelte Gas wurde nun in das mit Hg gefüllte Eudiometer mit der Töplerpumpe gebracht und für die eudiometrische Analyse aufbewahrt. Dann wurde Luft in das Reaktionsgefäß eingelassen, das Quarzrohr abgenommen und nach gründlicher Reinigung des Schliffes zurückgewogen und das Gewicht des Glührückstandes ermittelt.

14. Analysen.

a) Der Glührückstand wurde in das Quarzrohr selbst durch Zufügen von konz. HNO_3, dann bei vorsichtigem Erwärmen in Polymetazinnsäure übergeführt und die letztere in einem konstant gewogenen Porzellantiegel möglichst herausgespült. Nach dem Eindampfen bis zum Trocknen wurde sowohl Tiegel wie Quarzrohr bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Es entstand dadurch SnO_2, aus dessen Gewicht wurde die Zinnmenge in der geglühten Substanz berechnet.

b) Das Volumen des in dem geeichten Eudiometer aufgefangenen trockenen Gases wurde bei

Zimmertemperatur und Atmosphärendruck abgelesen und nach der in dem Abschnitt 12 angegebenen Formel ebenso wie die nächstfolgenden abgelesenen Volumina auf 0° und 760 mm reduziert.

Die Temperatur ist hierbei mit einem in $^1/_{10}$-Grade geteilten Thermometer und der Barometerstand mittels eines Kathetometers gemessen worden.

Nachdem einige Tropfen Kalilauge über das Hg gebracht wurden, wurde abermals im Eudiometer das Gasvolumen abgelesen. Dann wurde das Gasvolumen mit der 4fachen Menge elektrolytisch gewonnenen Sauerstoffs gemischt und durchgefunkt. Es entstanden hierbei braune Dämpfe (NO_2), welche sich aber unter Abnahme des Gasvolumens in der Kalilauge lösten. Das Durchfunken wurde dann bis zur Volumkonstanz des Gases fortgesetzt.

Zu dem dabei zurückgebliebenen als Sauerstoff betrachteten Gase wurde jetzt sein doppeltes Volumen elektrolytischer Wasserstoff gegeben und das hierbei entstandene Knallgas mittels des Induktionsfunkens explodiert. Es verschwand dabei alles Gas.

Folgendes Beispiel mit dem von der Substanz 27 angegebenen Gas zeigt das Verlaufen der Analyse und die Resultate:

	ccm			mm		ccm	
Aufgefangenes Gasvol.	= 0,964	bei	23,7°	und	760.7	oder 0,890	bei 0° und 760 mm
+ Kalilauge	= 0,980	-	23,7°	-	760,7	- 0,905	
+ O_2	= 3,533	-	23,6°	-	760,7	- 3,255	
Nach 5 Std. Durchfunken	= 0,668	-	22,4°	-	754	- 0,613	
+ H_2	= 1,968	-	22,4°	-	754	- 1,840	
Nach der Explosion	= 0,000						

Die 0,613 ccm Gasrest haben sich also mit den zweimal 0,613, d. h. 1,227 ccm Wasserstoff, völlig ver-

bunden, waren also reiner Sauerstoff. Es folgt daraus, daß das ganze ursprüngliche Gas von 0,890 ccm Volumen sich mit den 1,737 ccm, d. h. mit ca. seinem doppelten Volumen Sauerstoff, zu braunen Dämpfen verbunden hat, es war also reiner Stickstoff.

Dies wurde auch dadurch bestätigt, daß Salpetersäure in der nachher angesäuerten, aus dem Eudiometer gesammelten Kalilauge durch Bildung des Salpeterringes mit Ferrosulfat und konz. H_2SO_4 nachgewiesen worden ist.

15. Gesamtanalysen der Zinnsubstanz.

Es sind vier aufeinanderfolgende mit dem Apparat von Fig. 9 dargestellte Zinnsubstanzen nach dem angegebenen Verfahren analysiert worden und sind die in der Tabelle VII angegebenen Resultate erhalten.

Tabelle VII.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Versuch	Rückstand mg	N_2 ccm	N_2 mg	Substanz mg	N_2 in Substanz Proz.	Rückstand in Substanz Proz.	Sn im Rückstand mg	Sn in Substanz Proz.	O_2 in Substanz Proz.
24	58,3	1,07	1,3	59,6	2,3	97,7	57,0	95,8	1,9
25	62,2	1,18	1,5	63,7	2,4	97,6	61,7	96,8	0,8
26	66,8	1,19	1,5	68,3	2,2	97,8	—	—	—
27	60,4	0,89	1,1	61,5	1,8	98,2	60,3	98,1	0,1

Durch Addieren des aus dem abgepumpten Stickstoffvolumen berechneten Gewichts zu dem des Glührückstandes wurde das in der Reihe 5 der Tabelle angegebene Gewicht der geglühten Substanz ermittelt.

Wenn man die Reihen 2 und 8 vergleicht, sieht das durch die Analyse des Rückstandes ermittelte Gewicht des Zinns kleiner als das des Rückstands

aus, d. h. der Rückstand enthält neben reinem Zinn noch solches, welches mit Sauerstoff verbunden ist, welches dann natürlich beim Glühen im Vakuum unzersetzt bleibt und bei der Analyse des Rückstands weniger Zinnprozente zeigt. Durch die Differenz zwischen dem Gewicht des Rückstands und dem des gefundenen Zinns wurde die Sauerstoffmenge in der Substanz ermittelt.

Betrachtet man die Reihe 9, so sieht man, daß der Zinngehalt in der Substanz mit den Versuchen steigt; die Substanz enthält also weniger Gase, was auch in der Abnahme der Zahlengröße aus den Reihen 6 und 10 bestätigt ist. Aus den letztgenannten 2 Reihen ergibt sich noch, daß der Gehalt der Substanz an Sauerstoff mit den Versuchen rascher abnimmt als der an Stickstoff, d. h. durch den Zinnlichtbogen wird zuerst der Sauerstoff, dann langsamer der Stickstoff aus dem flüssigen Argon weggenommen. Dadurch wird das Argon ärmer an Luft, so daß schließlich nur feinverteiltes reines Sn entsteht, welches, wie früher erwähnt, Pyrophor ist.

16. Reinigung des Argons in einem Gasometer mit Kalziumlichtbogen.

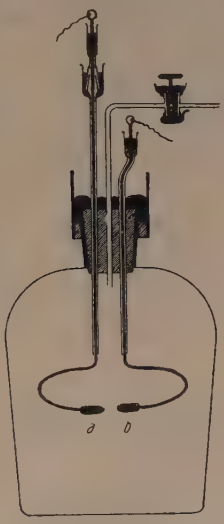
Die Resultate aus der Tabelle VII zeigten durch die regelmäßige Gasabnahme mit den Versuchen, daß der Apparat von Fig. 9 genug dicht war.

Die wiederum vorgenommene Dichtebestimmung des Argons ergab den Wert 19,939 also rund 19,94.

Der Stickstoff nahm mit den Versuchen zu langsam ab, und um denselben wie auch den Sauerstoff aus dem Argon nach Möglichkeit zu entfernen, wurde das Argon in einen Gasometer mit inneren

Kalziumelektroden übergepumpt, wo es von den Spuren von Luft befreit werden konnte.

Der neue Gasometer (Fig. 10) von 6,7 Liter Inhalt besaß außer dem Gaszuleitungsrohr, welches einen Hahn mit Hg-Dichtung hatte, noch 2 Glasröhren, welche als Richtung für zwei in den Gasometer führende Eisendrähte dienten. Am unteren Ende der



½ nat Grösse
Fig. 10.

Drähte waren 2 Stückchen von metallischem Kalzium eingeschraubt, zwischen welchen der Lichtbogen entstehen sollte. Der Draht b war oben in das Glasrohr luftdicht eingekittet und mit Hg-Dichtung versehen, während das Rohr a mittels eines mit Hg-Dichtung versehenen Glasschliffes beweglich war.

Der Gasometer, welcher den Stöpsel ebenso mit Hg-Dichtung hatte, wurde zuerst evakuiert, dann mit Argon bis zum Atmosphärendruck gefüllt und an den Apparat eingeschmolzen.

Es sind folgende Versuche gemacht worden:

a) Mit schwachen Ca-Lichtbogen.

Zwischen den Ca-Elektroden wurde ein Lichtbogen in gasförmigem Argon erzeugt.

Die Stromstärke einer 220 Volt-Leitung betrug dabei 0,4 Ampere.

Der Bogen brannte mit einer schwachen rötlichen Flamme; es ist aber kein Kalzium auf den Wandungen des Gasometers sublimiert.

Nach 48 Stunden Brennen des Ca-Lichtbogens in dem gasförmigen Argon wurden die Versuche 28 und 29 zur Darstellung der Zinnsubstanz gemacht.

Nach dem in der Tabelle VIII abgegebenen Resultate der Substanzanalysen folgt, daß in den Substanzen mehr Gase als in dem Versuch 27 enthalten sind, d. h. bei dem Überpumpen des Argons in den neuen Gasometer sich Luft dem Argon beigemischt hat.

Tabelle VIII.

Versuch	Rückstand mg	N_2 ccm	N_2 mg	Substanz mg	N_2 in Substanz Proz.	Rückstand in Substanz Proz.	Sn in Substanz mg	Sn in Substanz Proz.	O_2 in Substanz Proz.
28	77,4	1,31	1,6	79,0	2,1	97,9	76,9	97,1	0,8
29	72,1	1,03	1,3	73,4	1,7	98.3	71,8	97,7	0,6
30	63,2	0,65	0,8	64,0	1,3	98,7	63,2	98,7	0,0
31	82,8	0,52	0,7	83,5	0,8	99,2	82,8	99,2	0,0

b) Mit starken Ca-Lichtbogen.

Hierbei brannte in dem Gasometer ein Ca-Lichtbogen von 1,2 Ampere elektrischer Stromstärke unter Abkühlung des Gasometers mit Wasser.

Der Bogen hatte eine schöne rote Flamme. Das Ca verdampfte und sublimierte sich in einer grauen Schicht am oberen inneren Teil des Gasometers.

Nach den ersten 24 Stunden Brennen des Ca-Lichtbogens wurde mit dem Argon der Versuch 30 gemacht. Nach dem Analysenresultate ergibt sich, wie in der Tabelle ersichtlich, daß die Substanz 1,3 Proz. Stickstoff gab, also weniger als bei den vorigen Versuchen. Außerdem war der Rückstand reines Sn; es enthielt also die Substanz keinen Sauerstoff.

Nach weiteren 12 Stunden Brennen des Ca-Lichtbogens in dem gasförmigen Argon, wurde der Versuch 31 gemacht. Hierzu verminderte sich noch mehr der Stickstoffgehalt der Substanz, nämlich auf 0,8 Proz., und der Glührückstand war wiederum reines Sn.

Diese Resultate zeigen, daß die Substanzen keine Argonverbindungen enthielten, sondern Nitride und Oxyde, welche aus den in die Apparatur eingedrungenen Spuren von Luft entstanden sind.

17. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue Methode beschrieben, welche das Rohargon aus der Luft in größerem Maßstabe und auf billigere Weise darzustellen gestattet.

2. Als gemeinschaftliches Absorptionsmittel für Stickstoff und Sauerstoff wurde das Polzeniussche Gemisch ($CaC_2 + 10$ Proz. $CaCl_2$) angewendet.

3. Das Gemisch absorbiert die Luft bei ca. 800° und liefert 159,3 ccm Rohargon pro 100 g Karbidgemisch.

4. Durch dauerndes Zirkulieren des Gases über dem glühenden Karbidgemisch wurde das Rohargon gereinigt.

5. Es sind 4,75 Liter Rohargon von der Dichte 19,94 ($O_2 = 16$ gesetzt) dargestellt worden.

6. Es wurde eine Versuchsanordnung beschrieben, welche bei Luftabschluß Funken- und Lichtbogenentladungen zwischen Metallelektroden in flüssigem Argon zu erzeugen und die entstandenen Produkte zu isolieren gestattet.

7. Versuche mit Cd-Elektroden haben Stickstoffkadmium gebildet.

8. Es wurden Spektralröhren mit Außenelektroden und großer Durchladungsoberfläche konstruiert.

9. Es wurden die Argonspektra bei 3, 0,3 und 0,03 mm Druck untersucht.

In dem roten Teil und außen von dem bekannten Argonspektrum sind noch 5 Linien von unbekannter Herkunft gefunden, welche den Wellenlängen λ = ca. 7600, 7465, 7380—7235 und 7130 $\mu\mu$ entsprechen.

10. Im Argon-Luftgemische wird das Argonspektrum vollständig verdeckt, wenn etwa 4 Volumprozent Luft in dem Gasgemisch enthalten sind.

11. Stille elektrische Durchladung von Argon-Wasserstoffgemischen bei der Temperatur der flüssigen Luft haben keine Konstitutionsänderung des Gasgemisches verursacht.

12. Versuche mit Sn-, Pb-, Sb- und Bi-Elektroden in flüssigem Argon haben Nitride erzeugt.

13. Es wurden mehrere Versuche mit Sn-Elektroden nacheinander gemacht. Bei einem Dauerversuch erzeugte sich eine Substanz, welche sich an der Luft entzündete. Es hat sich pyrophores Sn gebildet.

14. Es wurden der Zersetzungspunkt, das chemische Verhalten und die Veränderung an der Luft der Zinnsubstanz festgestellt.

15. Neue Dichtebestimmung des Gasometerargons zeigte den Wert 19,94.

Die Apparatur wurde derart geändert, daß die Herstellung der Sn-Substanz in flüssigem Argon sowie ihre Analyse durch Glühen im Vakuum bei völligem Luftabschluß geschehen konnte.

16. Das durch Glühen der Substanz im Vakuum abgegebene Gas war reiner Stickstoff, der Glührückstand enthielt neben reinem Sn noch Oxyd.

Die Substanz enthielt also nach der Reihe der Entstehung Oxyd, Nitrid und Metall.

17. Sauerstoff und Stickstoff stammen aus den in die Apparatur eingedrungenen Spuren von Luft.

18. Es wurde ein Gasometer konstruiert, in dem das Argon durch einen Ca-Lichtbogen gereinigt werden konnte.

19. Bei den mit dem so gereinigten Argon hergestellten Substanzen war der Glührückstand im Vakuum reines Sn und die Stickstoffabgabe ging allmählich zu Null.

20. Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß durch Funken- bzw. Lichtbogenentladungen zwischen Metallelektroden in flüssigem Argon keine Argonverbindungen entstehen können.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin Januar 1907 begonnen und Juni 1908 zu Ende geführt.

Seine Exzellenz Herrn Prof. Dr. E. Fischer bitte ich, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen ergebensten Dank entgegenzunehmen.

Herrn Prof. Dr. Fr. Fischer möchte ich an dieser Stelle für die vielfachen Anregungen und die freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen.

Literatur.

1. Mugdan, Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge, 1896, I, 124.
2. Chem. N. 67, 183, 198, 211 (1893); 69, 231 (1894).
3. Chem. N. 70, 87, (1894); C.-Bl. 1894, II, 545, 725.
4. Compt. rend. 121, 525, 604 (1895); C.-Bl. 1895, II, 945, 1056.
5. Chem. N. 72, 308 (1895); C.-Bl. 1896, I, 293.
6. Chem. N. 71, 299 (1895); 73, 75 (1896).
7. Chem. N. 71, 51 (1895); C.-Bl. 1895, I, 469.
8. Proc. R. Soc. London 63, 437 (1898); Zeitschr. f. Physik. Chem. 26, 564 (1898); Compt. rend. 126, 1610, 1762 (1898).
9. Chem. N. 78, 198 (1898); C.-Bl. 1898, II, 1115.
10. Ber. 31 (1898), III, 3121; Proc. R. Soc. London 64, 183 (1899); 67, 329 (1900).
11. Proc. R. Soc. London 67, 329 (1900); C.-Bl. 1901, I, 360.
12. Zeitschr. f. Physik. Chem. 38, 686 (1901).
13. Chem. N. 70, 87, 109 (1894); C.-Bl. 1894, II, 545, 725.
14. Chem. N. 71, 67 (1895).
15. Chem. N. 71, 79, 271 (1895).
16. Chem. N. 71, 91 (1895).
17. Chem. Ztg. 19, 857 (1845).
18. Compt. rend. 120, 361 (1895).
19. Chem. N. 71, 51 (1895); C.-Bl. 1895, I, 468.
20. Compt. rend. 120, 966 (1895); C.-Bl. 1895, II, 1065.
21. Chem. N. 72, 51 (1895); C.-Bl. 1895, II, 524.
22. Chem. N. 73, 259 (1896); C.-Bl. 1896, II, 147.
23. Compt. rend. 120, 581, 797, 1316 (1895); 124, 113 (1897); 129, 71, 378 (1899); Ann. Chim. Phys. 19, 66, 89 (1900).
24. Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 365, 869 (1906).
25. Zeitschr. f. Physik. Chem. LV, 537, 546 (1906).
26. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 940 (1906).
27. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 40 (1906).
28. Die Dichtebestimmung erfolgte nach der von Franz Fischer und O. Ringe in Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 10, 2027 (1908) schon beschriebenen Methode.
29. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 3393 (1906).
30. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, 1905, deutsche Ausgabe, S. 353.
31. Zeitschr. f. anorg. Chem. 56, 330 (1908).

Lebenslauf.

Als Sohn des verstorbenen Privatiers Christu Iliovici und seiner Gattin Steliana geborene Stan wurde ich, George Iliovici, am 5. März 1878 zu Ploesti in Rumänien geboren. Ich bin christlich-orthodoxer Konfession.

Meine Schulbildung beendete ich auf dem Lyzeum „St. Petru & Paul“ zu Ploesti, welches ich im Juni 1896 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Oktober 1897 bis Juni 1900 besuchte ich die physikochemische Fakultät der Bukarester Universität.

November 1900 bis April 1901 genügte ich meiner Militärpflicht und bestand im Mai 1901 das Examen zum Reserve-Leutnant.

Michaelis 1903 bezog ich die Königliche Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin und widmete mich hierselbst den Naturwissenschaften, hauptsächlich der Chemie.

Mein Verbandsexamen bestand ich am 15. Januar 1907 am I. Chemischen Institut der Universität Berlin, meine Promotionsprüfung am 24. November 1910 in der Berliner Philosophischen Fakultät.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: Aschkinaß, Diels, E. Fischer, F. Fischer, Riehl, Simmel, Stock, Warburg, Wichelhaus.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigsten Dank aus.